Infrarot-Untersuchungen zur Tautomerie einiger Diazoaminobenzole

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorgelegt von
Siegfried Weckherlin
aus Schwenningen

Göttingen 1964

D 7

Referent: Prof. Dr. W. Lüttke

Korreferent: Prof. Dr. H. Brockmann

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Februar 1964

Tetrahedron Letters No.25, pp. 1711–1717, 1964. Pergamon Press Ltd.
Printed in Great Britain.

DAS TAUTOMERIEGLEICHGEWICHT SUBSTITUIERTER DIAZOAMINOBENZOLE

Siegfried Weckherlin und Wolfgang Lüttke

Organisch-chemisches Institut der Universität Göttingen
(Received 9 May 1964)

Seit der Entdeckung der Diazoaminobenzole durch P. GRIESS (1, 2) ist die Frage der Tautomerie unsymmetrisch substituierter Diazoaminobenzole wiederholt diskutiert worden (3-19). Einen schlüssigen Beweis für die Tautomerie der unsubstituierten Grundverbindungen (X=H) erbrachte erst SCHEMYAKIN (20) durch Darstellung von zentral und kernständig einfach ^{15}N-markiertem Diazoaminobenzol und anschließender massenspektroskopischer Analyse des $^{14}N/^{15}N$-Verhältnisses der Spaltprodukte.

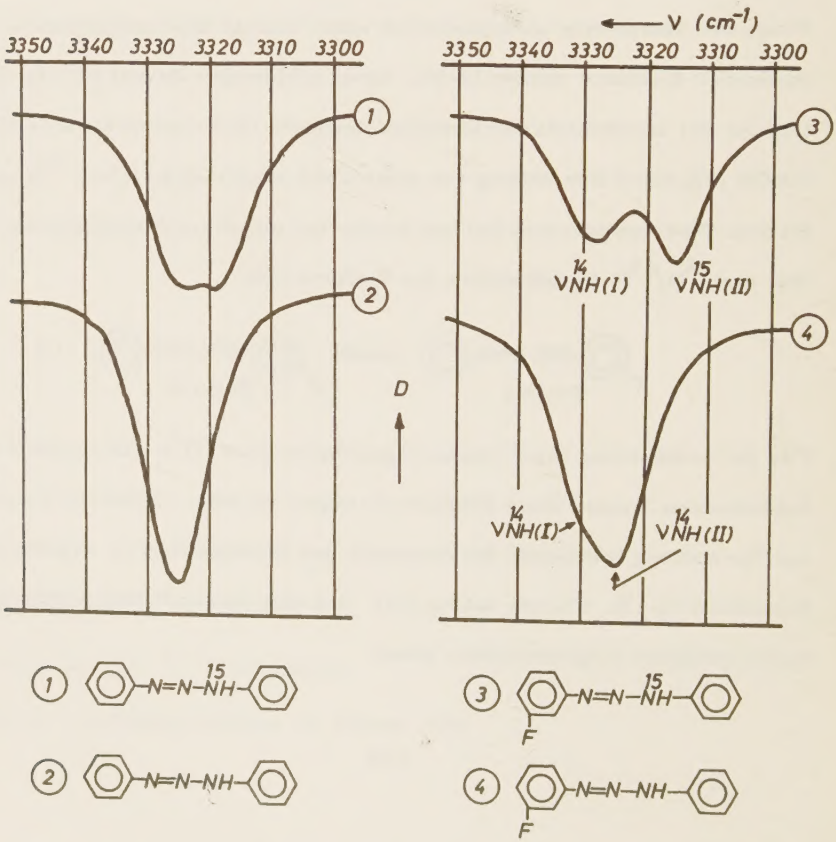
Form I ⇌ Form II (1)

Für die Bestimmung des Tautomeriegleichgewichtes (1) in Abhängigkeit vom Substituenten X muss diese Methode versagen, da jeder chemische Eingriff zur Darstellung definierter Spaltprodukte das Gleichgewicht (1) unkontrollierbar beeinflusst (4-11). Wie wir fanden (21), ließ sich dieses Problem jedochyIR-spektroskopisch folgendermaßen lösen:

Im IR-Spektrum verschieden substituierter Diazoaminobenzole beobachtet man nur eine NH-Valenzschwingung, allenfalls eine Bande mit Schulter (mit Ausnahme der p-Nitroverbindung, bei der zwei ν^{14}NH-Banden im Abstand von 11 cm^{-1} auftreten). Markierung des einen kernständigen Stickstoffatoms mit ^{15}N führt zur Aufspaltung von νNH in zwei einander stark überlappende Banden ν^{14}NH und ν^{15}NH; hierdurch wird die Zuordnung der νNH-Schwingungen zu Form I bzw. II möglich (s. Fig. 1).

FIGUR I

IR-Spektren von Diazoaminobenzol und m-Fluordiazoaminobenzol



Nun lässt sich durch quantitative Intensitätsmessungen der beiden Teilbanden das Konzentrationsverhältnis der Tautomeren bestimmen. Da die Teilbanden der Tautomeren eine Halbwertsbreite von ca. 10 cm^{-1} und einen Abstand von maximal 9 cm^{-1} haben, konnten ihre Intensitäten nur mit einem numerischen Verfahren (22) zur Trennung von Bandenkomplexen bestimmt werden. Die Genauigkeit dieses Verfahrens bei der Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses ergab sich durch Testmessungen an o-Xylol/o-Dichlorbenzol- und o-Xylol/o-Chlortoluol-Mischungen (γCH-Banden; in CS_2) zu 4.5 %.

Zur Messung sämtlicher Diazoaminobenzole (1 mm Schichtdicke, ca. 10^{-2} molare Lösungen in CCl_4) wurde das Infrarot-Spektralphotometer Perkin-Elmer Modell 125 verwandt (Spaltprogramm 3: spektrale Spaltbreite = 0.75 cm^{-1} bei 3330 cm^{-1}). Für die Berechnung der Einzelbanden aus den Bandenkomplexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erstellten wir ein Programm für den elektronischen Rechner IBM 7090.

Weiterhin untersuchten wir die Frage, ob die νNH-Banden der beiden Formen I und II - wenn sie getrennt gemessen werden könnten - die gleiche und vom Substituenten X unabhängige molare Extinktion besitzen. Messungen der νNH-Bande an den π-isoelektronischen Phenylhydrazonen zeigten jedoch, daß dort der Logarithmus der molaren Maximalextinktion linear von den entsprechenden HAMMETT-Konstanten σ_x abhängt (s. Tab. 1). Die an den substituierten Phenylhydrazonen ermittelte Differenz der "Reaktionskonstanten" $\rho_I - \rho_{II} = -0.16$ wurde bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten k der Diazoaminobenzole berücksichtigt, ebenso der Umstand, daß der eingesetzte schwere Stickstoff nur 96.7 Atom% ^{15}N enthielt. Dann lässt sich aus den nach der Methode

der kleinsten Fehlerquadrate gewonnenen Maximalextinktionen ε_I und ε_{II} die Gleichgewichtskonstante k der Reaktion (1) berechnen:

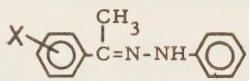
$$k = \frac{100\,\varepsilon_{II}}{96.7\,\varepsilon_I - 3.3\,\varepsilon_{II}}\; 10^{\sigma_x(\rho_I - \rho_{II})} \qquad (2)$$

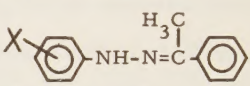
TABELLE 1

Molare Maximalextinktionen substituierter Phenylhydrazone

1 : ε_{max} 10^4 (cm^2 Mol^{-1}) 2 : $\log \varepsilon_{max}$

Die σ-Werte sind der Arbeit von BROWN (23) entnommen





Subst. X	1	2	σ_x	Subst. X	1	2	σ_x
p-Fluor	4.92	4.692	0.062	H	5.58	4.747	0.000
p-Chlor	5.79	4.763	0.227	p-Chlor	7.03	4.847	0.227
p-Brom	6.11	4.686	0.332	p-Brom	6.63	4.822	0.332
p-Methyl	4.74	4.645	-0.170	p-Methyl	4.51	4.655	-0.170
p-Methoxy	4.70	4.672	-0.268	m-Nitro	9.51	4.978	0.710
m-Methyl	5.22	4.718	-0.069	m-Chlor	6.81	4.833	0.373
m-Methoxy	5.26	4.721	0.115				
m-Nitro	7.30	4.863	0.710				

Es zeigt sich (Tab. 2), daß bei p-ständigen Elektronendonatoren Form II gegenüb Form I überwiegt (z. B. liegt die p-Chlorverbindung zu 60 % als II vor). Steht jedoch in p-Stellung zur Triazenkette ein starker Elektronenakzeptor, so wird Form I begünstigt (68 % I bei der p-Nitroverbindung); in den m-Derivaten ist stets Form II bevorzugt ($k > 1$ für alle X). Bei den p-Verbindungen sind also

in erster Linie die mesomeren, bei den m-Derivaten die induktiven Einflüsse der Substituenten für die Lage des Gleichgewichts verantwortlich.

TABELLE 2

Das Verhältnis der Maximalextinktionen $\varepsilon_{II}/\varepsilon_{I}$ einiger substituierter Diazoaminobenzole (eingeklammerte Werte s. (24) und die Gleichgewichtskonstante k der Reaktion (1)

Subst. X	$\varepsilon_{II}/\varepsilon_{I}$	k	Subst. X	$\varepsilon_{II}/\varepsilon_{I}$	k
p-Fluor	1.87	2.02	m-Fluor	1.22	1.12
p-Chlor	1.45 (2.27)	1.46	m-Chlor	1.35 (1.33)	1.33
p-Brom	1.74	1.69	m-Brom	1.31	1.28
p-Methyl	1.64 (1.64)	1.91	m-Methyl	1.10	1.19
p-Nitro	0.61 (0.48)	0.47	m-Nitro	2.06 (1.85)	1.74

Zu qualitativ gleichen Ergebnissen gelangten T. MITSUHASHI und O. SIMAMURA (24) in einer soeben erschienenen Arbeit. Diese Autoren diskutieren jedoch die Gleichgewichtslage (eingeklammerte Werte der Tab. 2) nur auf Grund der abgelesenen Maximalextinktionen und Halbwertsbreiten (spektrale Spaltbreite = 1.6 cm^{-1}, korrigiert nach RAMSAY (25), $\Delta\nu_{1/2} = 10cm^{-1}$); sie berücksichtigen jedoch weder die starke Bandenüberlappung noch den Einfluss der HAMMETT-Konstanten und des ^{15}N-Gehaltes auf die Gleichgewichtslage gemäss der hier entwickelten Beziehung (2).

Orientierende Messungen der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes, die wir zur Zeit weiterführen, ergaben für m-Nitrodiazoaminobenzol eine Enthalpieänderung von H = -0.2 Kcal/Mol und eine Entropievergrößerung von S = 0.3 Cl für die Reaktion (1).

Aus MO-Rechnungen (JACOBI-Programm für IBM 7090) nach HÜCKEL (26) und mit Variation der Coulombintegrale nach STREITWIESER (27-30) folgen für die beiden Tautomeren relativ geringe Energieunterschiede (0.1 bis 0.4 Kcal/Mol). Daraus war bisher noch keine befriedigende Korrelation zwischen den experimentell bestimmten Gleichgewichtskonstanten und den quantenmechanis berechneten Energieunterschieden zu gewinnen.

LITERATUR

1) P. Griess, Annalen 121, 257 (1862)
2) P. Griess, Ber. 7 , 1618 (1874)
3) C. Laar: Ber. 19, 736 (1886)
4) E. Nölting u. F. Binder: Ber. 20, 3004 (1887)
5) R. Meldola u. F. W. Streatfield: J. Chem. Soc. 49, 624 (1886)
6) R. Meldola u. F. W. Streatfield: J. Chem. Soc. 51, 102, 434 (1887)
7) R. Meldola u. F. W. Streatfield: J. Chem. Soc. 57, 789 (1890)
8) H. Goldschmidt u. E. Molinari: Ber. 21, 2557 (1888)
9) A. Hantzsch u. F. M. Perkin: Ber. 30, 1394 (1897)
10) O. Dimroth: Ber. 38, 670 (1905)
11) O. Dimroth: Ber. 40, 2390 (1907)
12) G. S. Hartley: Nature 140, 281 (1937)
13) G. S. Hartley: J. Chem. Soc. 1938 , 633
14) Le Fevre, R. J. W. u. H. Vine: J. Chem. Soc. 1937, 1805
15) B. F. Day, T. W. Campbell u. G. M. Coppinger: Am. Soc. 73 4687 (1951)
16) V. C. Farmer, R. L. Hardie u. R. H. Thomson: Hydrogen Bonding 1957, 47
17) V. C. Farmer u. R. H. Thomson: Spectro Chim. Acta 16, 559 (1960)
18) L. K. Dyall: Austr. J. Chem. 13, 230 (1960)
19) I. D. Brown u. J. D. Dunitz: Acta Cryst. 14, 480 (1961)
20) M. M. Shemyakin: J. General Chemistry USSR 27, 1906 (1957)
21) S. Weckherlin:, Dissertation 1964, Göttingen
22) H. J. Stone: J. of the optical Society of America 52, 998 (1962)
23) C. H. Brown u. Y. Okamata: J. Am- Chem. Soc. 80, 4979 (1958)
24) T. Mitsuhashi u. O. Simamura: Chem. and Ind. 1964, 578

25) D. A. Ramsay: J. Am. Chem. Soc. 74, 72 (1952)

26) E. Hückel: Z. Physik 70, 204 (1931)

27) A. Streitwieser jr.: Tetrahedron 5, 149 (1959)

28) A. Streitwieser jr.: J. Am. Chem. Soc. 82, 4123 (1960)

29) A. Streitwieser jr.: Tetrahedron 16, 153 (1961)

30) A. Streitwieser jr.: "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists." (J. Wiley u. Sons, New York, London 1961)

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544314_0053

Lebenslauf

Am 25. Oktober 1935 wurde ich als erster von 3 Söhnen des Victor Weckherlin und seiner Ehefrau Maria geb. Kohler geboren. Von 1942 bis 1946 besuchte ich in Trossingen — dem Wohnsitz meiner Eltern — die Volkschule, anschließend bis zur mittleren Reife das dortige Progymnasium. Die letzten 3 Jahre, bis zum Abitur 1955, absolvierte ich in Schwenningen.

Darauf begann ich in Freiburg mit dem Studium der Chemie und wechselte nach dem Vordiplom 1957 für ein Semester die Universität. Noch bevor ich nach München verzog, wurde ich in die Studienstiftung des Deutschen Volkes aufgenommen, der ich bis zum regulären Austritt nach Abschluß des Diploms angehörte. Nach meiner Rückkehr aus München begann ich bei Herrn Doz. Dr. W. Lüttke im physikalisch-chemischen Institut zu Freiburg mit der Diplomarbeit über infrarot-spektroskopische Untersuchungen an organischen ^{15}N-Verbindungen.

1961 folgte ich meinem Lehrer, der einen Ruf als Ordinarius für organische Chemie nach Göttingen annahm. Seit dieser Zeit promoviere ich am organisch-chemischen Institut der Universität Göttingen und bin daselbst als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle tätig. Seit Mai 1962 bin ich verheiratet.

Für wissenschaftlichen Unterricht danke ich meinen akademischen Lehrern, den Herren Professoren Dr. Brauer, Dr. Faessler, Dr. Jander, Dr. Lüttringhaus, Dr. Maier, Dr. Mecke, Dr. Schmidt, Dr. Wallenfels in Freiburg, den Herren Professoren Dr. Huisgen, Dr. Klages, Dr. Stetter in München und den Herren Professoren Dr. Brockmann, Dr. Jost, Dr. Lüders und Dr. Lüttke in Göttingen.